

花葶乌头中的三个新二萜生物碱

郝小江* 陈泗英 周俊

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要 从花葶乌头根中分到三个新二萜生物碱成分: 花葶乌头宁 (scaconine)、花葶乌头碱 (scaconitine) 及N-去乙酰花葶乌头碱 (N-deacetylscaconitine)。经质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱解析及皂化、水解、甲基化、氧化、常法乙酰化及全乙酰化反应验证, 其结构分别证明为(I)、(II)、及(III)。

关键词 花葶乌头、花葶乌头宁、花葶乌头碱、N-去乙酰花葶乌头碱

花葶乌头 (*Aconitum scaposum* Franch.) 为毛茛科乌头属牛扁亚属植物, 民间用其根治劳伤^[1], 化学研究未见报道。我们从花葶乌头根中分离到三个生物碱, 经质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱解析及化学方法, 证明为三个新二萜生物碱成分。

碱 I, 无定形粉末, $C_{24}H_{39}NO_6$, 其核磁共振氢谱示有氮乙基 (δ 1.06, 3 H, t, $J = 7$ Hz)、三个甲氧基 (δ 3.28, 3.32, 3.40, 各 3 H, s); 其全乙酰化产物的核磁共振氢谱示有两个乙酰基 (δ 1.96、2.05, 各 3 H, s), 故碱 I 应有示性式 $C_{19}H_{23}(NCH_2CH_3)(OCH_3)_3(OH)_2$, 为 C_{19} 型二萜生物碱的特征^[4]。碱 I 质谱给出的分子离子峰很弱, 具 $M^+ - 31$ 的基峰, 表明 C_1 为 α -甲氧基取代^[7]; 核磁共振氢谱中 δ 3.68 (1 H, t, $J = 4.5$ Hz) 的讯号为 C_{14} 具 α -甲氧基取代时的偕质子讯号, 其核磁共振碳谱中 C_{14} (δ 84.4, d)、 $C_{14}-OCH_3$ (δ 57.6, q)、 C_{13} (δ 45.7, d) 及 C_9 (δ 46.4, d) 的讯号与 delphatine (IV) 比较, 有相似的 α 、 β -取代效应^[6], 故可能 C_{14} 为 α -甲氧基取代; 同理, 推测另一甲氧基为 C_{16} - β 甲氧基。碱 I 的常法乙酰化得到单乙酰化产物, 其核磁共振氢谱中 δ 3.79 (2 H, s) 为酯基取代的偕质子讯号, 表明碱 I 具一伯羟基, 其 β -碳为季碳; 碱 I 的核磁共振碳谱中 C_{18} (δ 68.6, t)、 C_4 (δ 38.9, s) 与 cammaconine (V) 比较, 有相似的 α 、 β -取代效应^[5], 也表明碱 I 可能具 C_{18} -羟基; 碱 I 的全乙酰化得到二乙酰化产物, 故知另一羟基为叔羟基。由碱 I 的核磁共振碳谱中 C_8 (δ 74.3, s)、 C_7 (δ 45.2, d)、 C_9 (δ 46.4, d) 与 cammaconine 比较, 推测叔羟基在 C_8 上。综上所述, 碱 I 的结构推论为 (I)。

将碱 I 与 talatisamine (X) 在相同条件下甲基化, 二者产物的薄层层析 Rf 值、

质谱、红外光谱、核磁共振氢谱一致,说明二者产物相同。再将 talatisamine 与其甲基化产物在相同条件下氧化,前者氧化产物的红外光谱表明具五员环酮 (1750 cm^{-1}),后者则不反应,说明 talatisamine 甲基化产物为 C_{14} -羟基的甲基化,而不是 C_8 -羟基甲基化。由此也提示碱 I 的甲基化产物为 C_{18} -羟基的甲基化,因此,二者产物的结构如 (Ⅵ)。从而证明了碱 I 的结构如 (I),称花葶乌头宁 (scaconine)。

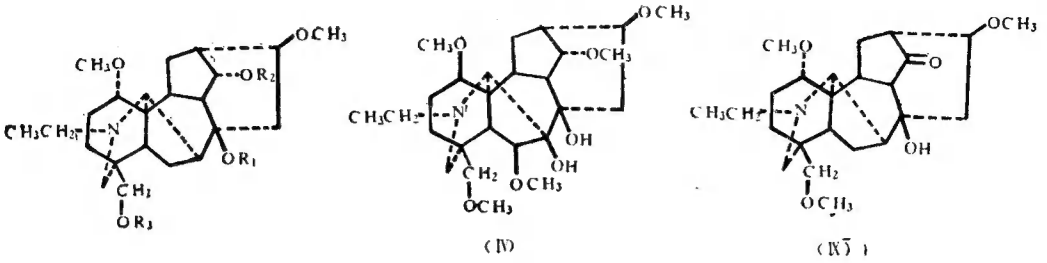
碱 II, 无定形粉末, $C_{33}H_{46}N_2O_7$, 其紫外光谱与具邻乙酰胺基苯甲酸酯基的 lap-paconitine 相似 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}\text{nm}: 222, 250, 309$)^[2], 红外光谱示有酰胺基 ($3320, 1685, 1445\text{ cm}^{-1}$)、酯基 ($1700, 1250\text{ cm}^{-1}$)、芳环 ($1590, 1525\text{ cm}^{-1}$); 核磁共振氢谱示有邻二取代芳环氢讯号 ($\delta 7.10, 7.52$, 各 1H, t; $7.91, 8.71$, 各 1H, d) 及乙酰胺基讯号 ($\delta 11.26$, 1H, 宽, NH; 2.24 , 3H, s, NHCOCH_3); 核磁共振碳谱中相应的讯号为 $\delta 168.1$ (s, $\text{C}=\text{O}$), $114.9, 141.8, 120.4, 134.6, 122.4, 130.5$ (芳环碳), 168.9 (s, COCH_3) 及 29.7 (q, COCH_3)。故知分子可能含有邻乙酰胺基苯甲酸的酯基。碱 II 的核磁共振碳谱与碱 I 比较,除了具上述讯号外, C_{18} 讯号 ($\delta 70.9$, t) 向低场位移 2.3 ppm , 其余讯号皆一致; 将碱 II 的核磁共振氢谱与碱 I 比较,除上述讯号外,三个甲氧基 ($\delta 3.30, 3.33, 3.40$, 各 3H, s), 氮乙基 ($\delta 1.10$, 3H, t, $J = 7\text{ Hz}$) 和 C_{14} - β 氢 ($\delta 3.68$, 1H, t, $J = 4.5\text{ Hz}$) 讯号与碱 I 一致, $\delta 4.04$ (2H, AB 系统) 为 C_{18} 的两个氢,因酰化而移向低场,因此碱 (II) 的结构可能为 (II)。将碱 II 皂化,分别得到邻乙酰胺基苯甲酸及胺醇,胺醇与碱 I 的薄层层析 Rf 值、红外光谱、质谱、核磁共振氢谱一致,从而证明碱 II 的结构如 (II),称花葶乌头碱 (scaconitine)。

碱 III, 无定形粉末, $C_{31}H_{44}N_2O_6$, 其紫外光谱与具邻氨基苯甲酸酯的 N-deacetylappaconitine 相似 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}\text{nm}: 219.5, 248.5, 339$)^[3]; 红外光谱示有氨基 ($3550, 3350\text{ cm}^{-1}$)、酯基 ($1680, 1225\text{ cm}^{-1}$)、芳环 ($1610, 1580\text{ cm}^{-1}$); 核磁共振氢谱示有邻二取代芳环氢 ($\delta 6.62, 7.20$, 各 1H, t; $6.68, 7.80$, 各 1H, d)、氨基氢 ($\delta 5.78$, 2H, 宽); 其核磁共振碳谱与碱 II 比较,只有芳环碳讯号 ($\delta 110.4, 150.8, 116.7, 134.0, 116.0, 130.9$), 无乙酰基讯号,故碱 III 可能具邻氨基苯甲酸酯基; 与碱 I 的核磁共振碳谱比较,除具上述讯号外, C_{18} 讯号 ($\delta 69.9$, t) 向低场位移 1.3 ppm , 其余讯号基本一致,故其结构可能为 (III)。将碱 III 皂化,分别得到邻氨基苯甲酸及胺醇,胺醇与碱 I 的薄层层析、质谱、红外光谱、核磁共振氢谱一致。将碱 III 酸性水解,得到的 N-去乙酰产物与碱 III 薄层层析 Rf 值、质谱、红外光谱一致,从而证明碱 III 的结构如 III,称 N-去乙酰花葶乌头碱 (N-deacetylappaconitine)。

将碱 II 照实验过程进行酸、碱处理,并未发现产生碱 I 和碱 III,表明碱 I 和碱 III 为植物中原有的成分。

实 验 部 份

实验所用植物采自四川理县。红外光谱用 IR-450 型分光光度计 (KBr) 测定。质谱用 FINNAGAN-4510 型质谱仪测定,采用 20 eV 的电子轰击电离源。核磁共振用 BRU-



(I) $R_1=R_3=H, R_2=CH_3$

(V) $R_1=R_2=R_3=H$

(II) $R_1=H, R_2=CH_3, R_3=-C(=O)NHAc$

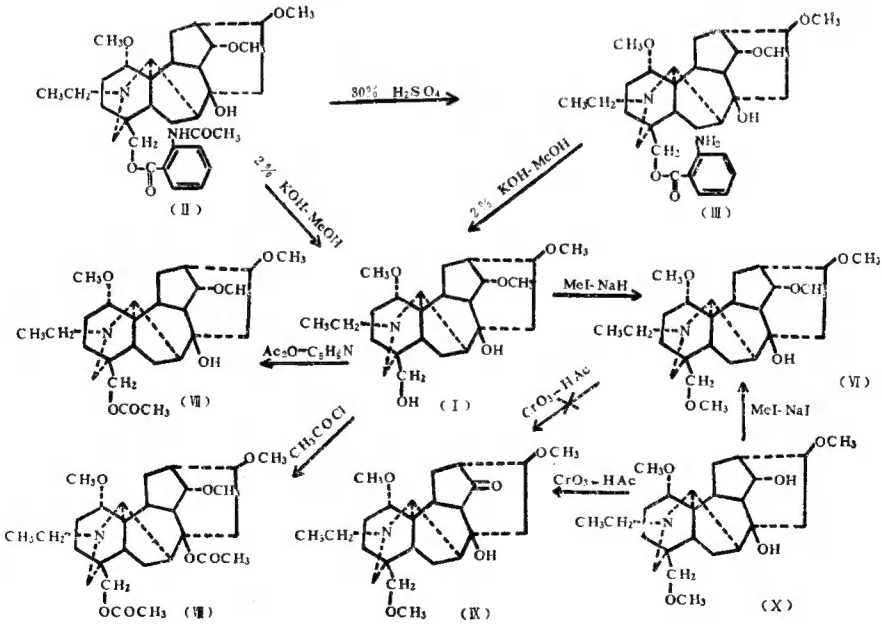
(VI) $R_1=H, R_2=R_3=CH_3$

(VII) $R_1=H, R_2=CH_3, R_3=Ac$

(VIII) $R_1=R_3=Ac, R_2=CH_3$

(III) $R_1=H, R_2=CH_3, R_3=-C(=O)NH_2$

(X) $R_1=R_2=H, R_3=CH_3$



CKER WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定, CDCl_3 作溶剂, TMS 作内标。紫外光谱用 UV-210型紫外分光光度计测定。薄层层析用硅胶 G 硬板, 展开系统: ①环己烷-二乙胺 (4 : 1); ②氯仿-甲醇-丙酮 (5 : 1 : 1)。改良碘化铋钾试剂显色。

1. 生物碱的提取分离

花荵乌头根粉1160克, 90%乙醇浸泡三天, 回收乙醇, 得到浸膏。粉渣重复浸泡四次, 共得浸膏238克。浸膏用500 ml 2% H_2SO_4 溶解, 酸水用石油醚脱脂后, 用氨水碱化至 pH 8, 氯仿萃取 (5 × 400 ml), 回收氯仿, 得到总碱10.4克, 薄层层析检查主要有三个成分。

总碱10.4克, 经中性氧化铝柱层析, 环己烷-苯 (2 : 8) 及氯仿洗脱得到碱Ⅰ和碱Ⅲ混合物3克 (A), 乙醇洗脱得到碱Ⅰ和碱Ⅲ混合物5克 (B)。(A)再经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮洗脱 (9 : 1), 得到碱Ⅰ1.5克, 氯仿洗脱得到碱Ⅱ和碱Ⅲ混合物1克 (A₂)。(B)再经中性氧化铝柱层析, 石油醚-丙酮 (9 : 1) 洗脱, 分别得到碱Ⅰ700毫克, 碱Ⅰ和碱Ⅲ混合物1.5克 (B₂)、碱Ⅰ的不纯部份1克 (B₃)。(B₃)经制备薄层层析 (硅胶 G 硬板, 展开系统: 氯仿-甲醇-丙酮 4 : 1 : 1) 得碱Ⅰ200毫克, 共900毫克 (得率0.08%)。(A₂)及 (B₂) 合并, 经制备薄层层析 (硅胶 G 硬板, 展开系统: 环己烷-二乙胺 8 : 1) 得碱Ⅲ850毫克 (得率0.07%), 碱Ⅱ650毫克, 共2.15克 (得率0.18%)。

2. 碱Ⅰ (scaconine, I) 的鉴定

碱Ⅰ为无定形粉末, $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_5$, MS (m/z) : 421 (M^+ , 1)、406 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 0.8)、390 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 100)。IR (cm^{-1}): 3460、3375 (OH)。¹H NMR (δ) : 1.06 (3 H, t, J = 7 Hz, NCH_2CH_3)、3.28、3.32、3.40 (各 3 H, s, 3 × OCH_3)、3.68 (1 H, t, J = 4.5 Hz, $\text{C}_{14} - \beta\text{H}$)、2.93 (1 H, s, OH)。¹³C NMR 见表 1。

碱Ⅰ的常法乙酰化 (Ⅵ) : 碱Ⅰ50毫克, 加醋酐 5 ml, 吡啶 5 滴, 室温放置两天, 加适量水溶解, 氨水碱化至 pH 8, 氯仿提取 4 次, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 得到单乙酰化产物50毫克, 未能结晶。MS (m/z) : 463 (M^+ , 2)、432 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 100)。IR (cm^{-1}) : 3500 (OH)、1735、1240 ($-\text{COOR}$)。¹H NMR (δ) : 1.06 (3 H, t, J = 7 Hz, NCH_2CH_3)、2.05 (3 H, s, CH_3COOR)、3.28、3.32、3.40 (各 3 H, s, 3 × OCH_3)、3.68 (1 H, t, J = 4.5 Hz, $\text{C}_{14} - \beta\text{H}$)、3.79 (2 H, s, $\text{C}_{18} - 2\text{H}$)。

碱Ⅰ的全乙酰化 (Ⅶ) : 碱Ⅰ50毫克, 加 2 ml 乙酰氯及 5 ml 氯仿, 室温反应 6 小时, 加水溶解, 氨水碱化至 pH 8, 二氯甲烷自碱液中提取 4 次, 蒸去溶剂, 得到二乙酰化物50毫克, 未能结晶。MS (m/z) : 505 (M^+ , 1)、490 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 0.8)、474 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 100)、446 ($\text{M}^+ - \text{OCOCH}_3$, 10)。IR (cm^{-1}) : 1740、1725、1235 ($-\text{COOR}$)。¹H NMR (δ) : 1.06 (3 H, t, J = 7 Hz, NCH_2CH_3)、1.96、2.05 (各 3 H, s, 2 × $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$)、3.27、3.32、3.40 (各 3 H, s, 3 × OCH_3)、3.57 (1 H, t, J = 4.5 Hz, $\text{C}_{14} - \beta\text{H}$)、3.78 (2 H, AB, $\text{C}_{18} - 2\text{H}$)。

碱Ⅰ的甲基化 (Ⅷ) : 碱Ⅰ140毫克, 加 1 ml 碘甲烷, 100毫克氢化钠, 15ml 二氧

六环, 于封管中90°C加热搅拌48小时。反应后加入少量水, 减压蒸去溶剂, 加二氯甲烷-丙酮溶解, 滤除不溶物, 蒸去溶剂, 经制备薄层(硅胶G硬板, 展开系统: 环乙烷-二乙胺4:1)得单甲基化产物40毫克, 未能结晶。MS (m/z): 435 (M^+ , 2)、20 (M^+-CH_3 ,)、404 (M^+-OCH_3 , 100)。 1H NMR (δ) 1.12 (3H, t, $J=7$ Hz, NCH_2CH_3)、3.30、3.30、3.32、3.39 (各3H, s, $4 \times OCH_3$)、3.69 (1H, t, $J=4.5$ Hz, $C_{14}-\beta H$)。

talatisamine 的甲基化 (VI): talatisamine 70毫克, 依上述条件反应, 并按上述方法处理, 得到甲基化产物40毫克, 其与碱 I 的甲基化产物薄层层析 Rf 值、MS、 1H NMR一致, IR 完全吻合。

talatisamine 的氧化 (VII): talatisamine 100毫克, 溶于2 ml 冰醋酸, 加入55毫克三氧化铬及2 ml 冰醋酸配成的溶液, 及1 ml 水、0.01 ml H_2SO_4 , 室温下反应1小时。反应完后加入4滴乙醇分解过量的三氧化铬, 减压蒸去溶剂, 加水15 ml, 用氯仿萃取除去酸性物, 然后用氨水碱化至 pH 8, 二氯甲烷萃取4次, 蒸去溶剂后得到氧化产物80毫克, 在乙醚-己烷中得到结晶, 熔点: 120—122°C。MS (m/z): 419 (M^+ , 2.5)、388 (M^+-OCH_3 , 100)。IR (cm^{-1}): 1750 (C=O)。talatisamine 的甲基化产物在相同条件下不发生反应。

3. 碱 II (scaconitine, I) 的鉴定

碱 II 为无定形粉末, $C_{33}H_{46}N_2O_7$, MS (m/z): 582.3279 (M^+ , 0.6)、551.3124 (M^+-OCH_3 , 100)、390 (20)、161 (15)。UV (λ_{max}^{EtOH} nm): 222、250、309。IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 3320、1685、1445 (NHCOR), 1700、1250 ($-COOR$), 1590、1525 (Ar)。 1H NMR (δ): 1.10 (3H, t, $J=7$ Hz, NCH_2CH_3), 2.24 (3H, s, CH_3CONH-), 3.30、3.33、3.40 (各3H, s, $3 \times OCH_3$), 3.68 (1H, t, $J=4.5$ Hz, $C_{14}-\beta H$), 4.04 (2H, AB, $C_{18}-2H$), 7.10、7.52 (各1H, t), 7.91、8.71 (各1H, d) ($COC_6H_4NHCOCH_3$), 11.26 (1H, W, NH)。 ^{13}C NMR见表1。

碱 II 的皂化 (I): 碱 II 140毫克, 加10 ml 2% 氢氧化钾的甲醇溶液, 室温放置一天, 减压蒸去甲醇, 加水、用二氯甲烷萃取4次, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 得到胺醇100毫克, 其与碱 I 的薄层层析 Rf 值、MS、 1H NMR一致, IR 完全吻合。碱水层经2%的 H_2SO_4 中和后, 氯仿萃取, 得到邻乙酰胺基苯甲酸35毫克, 丙酮-己烷中得到针晶, mp 186—188°C (文献^[2]值185°C)。MS (m/z): 179 (M^+ , 70)、137 (100)、119 (20)。IR (cm^{-1}): 3000、1690、1608、1590、1520、1450、1240。与文献^[2]值相符。

4. 碱 III (N-deacetylscaconitine, II) 的鉴定

碱 III 为无定形粉末, $C_{31}H_{44}N_2O_6$, MS (m/z): 540.3162 (M^+ , 1), 525 (M^+-CH_3 , 0.7), 509.3015 (M^+-OCH_3 , 100), 390 (2), 119 (10)。UV (λ_{max}^{EtOH} nm): 219.5 248.5, 339。IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 3550、3350 ($-NH_2$), 1678、1225 ($-COOR$), 1610, 1580 (Ar)。 1H NMR (δ): 1.08 (3H, t, $J=7$ Hz, NCH_2CH_3), 3.29、3.33、3.40 (各3H, s, $3 \times OCH_3$), 3.68 (1H, t, $J=$

4.5Hz, $C_{14}-\beta H$), 3.98 (2H, AB, $C_{18}-2H$), 5.78 (2H, W, $-NH_2$), 6.62、7.20 (各1H, t)、6.68、7.80 (各1H, d) ($-COC_6H_4NH_2$)。 ^{13}C NMR 见表1。

表1. 花亭乌头碱、N-去乙酰花亭乌头碱、花亭乌头宁的 ^{13}C 核磁共振谱的化学位移

Table 1. The data of ^{13}C NMR spectra of scaconitine, N-deacetylscaconitine and scaconine (δ =ppm to TMS.)

碳	花亭乌头碱 (I)	N-去乙酰花亭乌头碱 (II)	花亭乌头宁 (I)	cammaconine (V)	delphatine (IV)
1	85.1(d)	85.4(d)	85.7(d)	86.3	83.9
2	26.3(t)	26.3(t)	26.4(t)	25.8	26.2
3	32.7(t)	32.8(t)	32.1(t)	33.2	32.4
4	38.1(s)	38.1(s)	38.9(s)	39.1	38.1
5	45.8(d)	45.8(d)	45.7(d)	46.0	43.3
6	25.4(t)	25.3(t)	25.0(t)	24.6	90.6
7	45.5(d)	45.4(d)	45.2(d)	45.9	88.4
8	73.9(s)	74.0(s)	74.3(s)	73.0	77.5
9	46.4(d)	46.3(d)	46.4(d)	47.0	49.8
10	36.9(d)	36.9(d)	36.9(d)	37.6	38.1
11	48.9(s)	48.9(s)	48.8(s)	48.8	48.9
12	29.5(t)	29.4(t)	29.5(t)	27.7	28.7
13	46.2(d)	46.3(d)	45.7(d)	45.6	46.1
	84.4(d)	84.3(d)	84.4(d)	75.6	84.3
15	41.8(t)	41.8(t)	41.7(t)	38.8	33.5
16	82.6(d)	82.7(d)	82.7(d)	82.3	82.6
17	61.8(d)	62.0(d)	62.3(d)	63.0	64.8
18	70.9(t)	69.9(t)	68.6(t)	68.8	78.1
19	52.8(t)	53.0(t)	53.1(t)	53.1	52.8
N-CH ₂	49.1(t)	49.2(t)	49.3(t)	49.5	51.1
CH ₃	13.5(q)	13.5(q)	13.5(q)	13.7	14.2
1-OCH ₃	56.1(q)	56.1(q)	56.1(q)	56.5	55.7
6-OCH ₃	—	—	—	—	57.3
14-OCH ₃	57.6(q)	57.7(q)	57.6(q)	—	57.8
16-OCH ₃	56.1(q)	56.1(q)	56.3(q)	56.3	56.3
18-OCH ₃	—	—	—	—	59.0
-C=O	168.1(s)	167.9(s)	—	—	—
	1 114.9(s)	110.4(s)	—	—	—
Ar-	2 141.8(s)	150.8(s)	—	—	—
	3 120.4(d)	116.7(d)	—	—	—
	4 134.6(d)	134.0(d)	—	—	—
	5 122.4(d)	116.0(d)	—	—	—
	6 130.5(d)	130.9(d)	—	—	—
NHCO	168.9(s)	—	—	—	—
CH ₃	29.7(q)	—	—	—	—

碱Ⅲ的皂化(I)：碱Ⅲ140毫克，加8 ml 2%氢氧化钾的甲醇溶液，室温放置一天。减压蒸去甲醇，加适量水，二氯甲烷萃取4次，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂，得到胺醇100毫克，其与碱I、碱Ⅲ皂化胺醇的薄层层析Rf值、MS、 ^1H NMR一致，IR完全吻合。碱液用2% H_2SO_4 中和后，氯仿萃取4次，得到邻氨基苯甲酸25毫克，已烷中得到针晶，mp 145—147°C (文献^[3]值142—144°C)，MS (m/z) : 137 (M^+ , 100), 119 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 65), 92 ($\text{M}^+ - \text{COOH}$, 10)。IR (cm^{-1}) : 3460, 3360, 1665, 1610, 1580, 1555, 1475, 1410, 1290, 1235, 740, 与文献^[3]值相符。

碱Ⅱ的酸性水解^[3](Ⅲ)：碱Ⅱ200毫克，加20 ml 30% H_2SO_4 ，80°C加热3小时，氨水碱化析出沉淀，抽滤，沉淀用二氯甲烷溶解，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂，得到N-去乙酰产物150毫克，其与碱Ⅲ薄层层析Rf值、MS一致，IR完全吻合。

参 考 文 献

- [1] 中国植物志编辑委员会, 1979: 中国植物志, 27: 162—163, 科学出版社。
- [2] 蒋山好、朱元龙、朱任宏, 1982, 中国乌头之研究 XX. 赣皖乌头的研究, 药学报, 17 (4) : 282—287。
- [3] 蒋山好、朱元龙、赵志扬、朱任宏, 1983: 中国乌头之研究XXI. 赣皖乌头的研究, 药学报, 18 (6) : 440—445。
- [4] Edwards, O. E., 1971: Specialist periodical reports: The Alkaloids, Vol. 1. Diterpenoid Alkaloids, 343 London: The Chemical Society.
- [5] Mody, Naresh V. and S. William Pelletier, 1980: The structure of cammaconine from *Aconitum variegatum*. *Heterocycles*, 14 (11): 1751—1752.
- [6] Pelletier, S. William, Naresh V. Mody, Rajinder S. Sawhney and J. Bhattacharyya, 1977: Application of carbon-13 NMR spectroscopy to the structural elucidation of C19-diterpenoid alkaloids from *Aconitum* and *Delphinium* species. *Heterocycles*, 7 (1): 327—339.
- [7] Yunusov, M. S., Ya. V. Rashkes, V. A. Teinov, and S. Yu. Yunusov, 1969, *Khim. Priro. Soedin.* 5: 515.

THREE NEW DITERPENOID ALKALOIDS FROM ACONITUM SCAPOSUM

Hao Xiaojang, Chen Siying and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Three new diterpenoid alkaloids from roots of *Aconitum scaposum* Franch. Their chemical structures were established by means of MS, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV and were confirmed by chemical methods.

Alkaloid I designated scaconine (I), $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_5$, MS (m/z) : 421

(M^+ , 1), 390 ($M^+ - OCH_3$, 100). IR (cm^{-1}): 3460, 3375 (OH), 1H NMR (δ): 1.06 (3H, t, $J = 7$ Hz, NCH_2CH_3), 3.28, 3.32, 3.40 (3 \times 3H, s, 3 \times OCH_3), 3.68 (1H, t, $J = 4.5$ Hz, $C_{14} - \beta H$), 2.93 (1H, s, OH). Acetylation of scaconine with $C_5H_5N - Ac_2O$ gave monoacetylscaconine (VI), MS (m/z): 463 (M^+ , 2), 432 ($M^+ - OCH_3$, 100). 1H NMR (δ): 2.05 (3H, s, CH_3COOR), 3.79 (2H, s, $AcO - C_{18} - 2H$). Acetylation of scaconine with CH_3COCl gave diacetylscaconine (VII). MS (m/z): 505 (M^+ , 1), 474 ($M^+ - OCH_3$, 100). 1H NMR (δ): 1.96, 2.05 (2 \times 3H, s, 2 \times CH_3COOR). The structure (I) assigned to scaconine was confirmed by methylation to give 18-monomethoxyscaconine (V) identical with methylation of talatisamine (X) to give 14-monomethoxytalatisamine (VI). The T. L. C., IR, MS, 1H NMR of the two methylation products were identical. ^{13}C NMR data of scaconine see table 1.

Alkaloid I designated scaconitine (I), $C_{33}H_{46}N_2O_7$, MS (m/z): 582 (M^+ , 0.6), 551 ($M^+ - OCH_3$, 100). UV (λ_{max}^{EtOH} nm): 222, 250, 309. IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 3320, 1685, 1445 (NHCOR), 1700, 1250, 1525 (ArCOOR). 1H NMR (δ): 1.10 (3H, t, $J = 7$ Hz, NCH_2CH_3), 2.24 (3H, s, $CH_3CONHAr$), 3.30, 3.33, 3.40, (3 \times 3H, s, 3 \times OCH_3), 3.68 (1H, t, $J = 4.5$ Hz, $C_{14} - \beta H$), 4.04 (2H, AB, $ArCOOC_{18} - 2H$), 7.10, 7.52, 7.91, 8.71 (4H, m, $OCOC_6H_4 - O - NHCOCH_3$), 11.26 (1H, w, NH). ^{13}C NMR data of scaconitine see table 1. Saponification of scaconitine gave scaconine and N-acetyl-anthranilic acid.

Alkaloid II designated N-deacetylscaconitine (II), $C_{13}H_{44}N_2O_6$. MS (m/z): 540 (M^+ , 1), 509 ($M^+ - OCH_3$, 100). UV (λ_{max}^{EtOH} nm): 219.5, 248.5, 339. IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 3550, 3350 (NH_2), 1678, 1225, 1610, 1580 (ArCOOR). 1H NMR (δ): 1.08 (3H, t, $J = 7$ Hz, NCH_2CH_3), 3.29, 3.33, 3.40 (3 \times 3H, s, 3 \times OCH_3), 3.68 (1H, t, $J = 4.5$ Hz, $C_{14} - \beta H$), 3.98 (2H, AB, $ArCOOC_{18} - 2H$), 5.78 (2H, w, NH_2), 6.62, 6.68, 7.20, 7.80 (4H, m, $OCOC_6H_4 - O - NH_2$). ^{13}C NMR data of N-deacetylscaconitine see table 1. Saponification of N-deacetylscaconitine gave scaconine and anthranilic acid. Acid-hydrolysis of scaconitine gave N-deacetylscaconitine.

Key words *Aconitum scaposum*; scaconine, scaconitine, N-deacetylscaconitine